

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

5

(11)Publication number : 2001-230230

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
H01L 21/306
H01L 21/3205

(21)Application number : 2000-363253

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(22)Date of filing : 29.11.2000

(72)Inventor : EMAMI RAMIN
LI SHIJIAN
SEN-HOU KOO
REDEKER FRED C
CHANDRACHOOD MADHAVI

(30)Priority

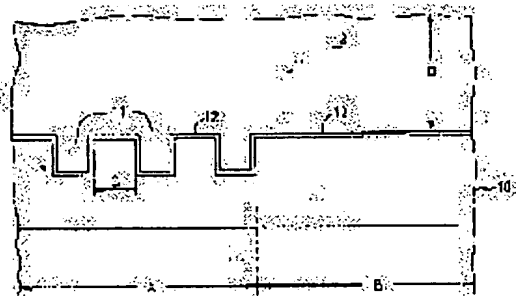
Priority 1999 450479 Priority 29.11.1999 Priority US

(54) PLANARIZED COPPER CLEANING FOR REDUCING DEFECTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating a copper or copper alloy substrate surface with a composition and corrosion inhibitor solution to minimize defect formation and surface corrosion.

SOLUTION: A method for treating a copper or copper alloy substrate surface includes application of a composition which includes one or more chelating agents, a pH adjusting agent to produce a pH between about 3 and about 11, and a deionized water, and then application of a corrosion inhibitor solution. The composition may further comprise a reducing agent and/or corrosion inhibitor. The method may further comprise application of the corrosion inhibitor solution prior to treating the substrate surface with the composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-230230
(P2001-230230A)

(43) 公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|---------------------------|-------|----------------|------------|
| H 0 1 L 21/304 | 6 4 7 | H 0 1 L 21/304 | 6 4 7 Z |
| | | | 6 4 7 A |
| | 6 2 2 | | 6 2 2 Q |
| 21/306 | | 21/306 | F |
| 21/3205 | | 21/88 | K |

審査請求 未請求 請求項の数60 O L 外国語出願 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2000-363253 (P2000-363253)
(22) 出願日 平成12年11月29日 (2000. 11. 29)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 4 5 0 4 7 9
(32) 優先日 平成11年11月29日 (1999. 11. 29)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660
アプライド マテリアルズ インコーポレ
イテッド
APPLIED MATERIALS, I
NCORPORATED
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95054 サンタ クララ パウアーズ ア
ベニュー 3050
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹 (外1名)

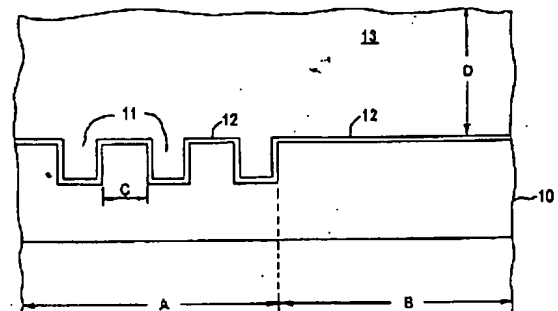
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 欠陥低減のための平坦化された銅のクリーニング

(57) 【要約】

【課題】 組成物及び腐食防止溶液を用いて銅又は銅合金を備える基板表面を処理して欠陥形成及び表面腐食を最少化すること。

【解決手段】 基板表面を処理する方法は、1種以上のキレート化剤と、pH値を約3から約11の間にするpH調整剤と、脱イオン水とを備える組成物を供給することと、腐食防止溶液を供給することとを含む。該組成物は、さらに還元剤及び／又は腐食防止剤を含んでもよい。該方法は、該組成物を用いて該基板表面を処理する前に、該腐食防止溶液を供給することをさらに備えてもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅又は銅合金を備える基板表面を処理する方法であって、

1 種以上のキレート化剤と、pH 値を約 3 から約 11 の間にする 1 種以上の pH 調整剤と、脱イオン水とを備える組成物を前記基板表面に供給することと、腐食防止溶液を供給することを含む、方法。

【請求項 2】 前記組成物を用いて前記基板表面を処理する前に、腐食防止溶液を用いて前記基板表面を処理することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記腐食防止溶液が、約 0.01 重量%と約 0.50 重量%の間の腐食防止剤及び脱イオン水を備えることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、5-メチルー1-ベンゾトリアゾール及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記 1 種以上のキレート化剤が、酸、塩基又はそれらの組み合わせを備える、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記 1 種以上のキレート化剤が、前記組成物の約 40 重量%に達する濃度を有する酸を備える、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記酸は、1 種以上の酸基を有するカルボン酸である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記酸は、酢酸、クエン酸、マレイン酸及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記 1 種以上のキレート化剤は、前記組成物の約 5 重量%に達する濃度を有する塩基を備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 前記塩基が前記組成物の約 0.5 重量%から約 3 重量%を構成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】 前記塩基は、水酸化アンモニウム、水酸化アンモニウム誘導体、アミン及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 前記組成物が腐食防止剤をさらに備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】 前記腐食防止剤が前記組成物の約 0.01 重量%から約 0.50 重量%を構成する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】 前記腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、5-メチルー1-ベンゾトリアゾール及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】 前記組成物が、約 40 重量%に達するクエン酸と、約 5 重量%に達する水酸化アンモニウムと、残りの成分が脱イオン水を備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】 前記組成物が、約 4 と約 5 の間の pH

値を有し、かつ約 5 重量%と約 30 重量%の間のクエン酸と、約 0.5 重量%と約 3.0 重量%の間の水酸化アンモニウムとを備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】 前記腐食防止溶液が、前記組成物を用いて前記基板表面を処理する前に、約 3 秒から約 10 秒間供給される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 18】 前記組成物が約 10 秒から約 20 秒間供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】 前記組成物が還元剤をさらに備えること、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 20】 前記還元剤が、前記組成物の約 0.01 重量%から約 20 重量%の間を備える、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】 前記還元剤は、ヒドロキシルアミン、グルコース、スルホシオネート、ヨウ化カリウム及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】 前記腐食防止溶液が、約 0.01 重量%と約 0.50 重量%の間の腐食防止剤及び脱イオン水を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】 前記腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、5-メチルー1-ベンゾトリアゾール及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】 前記腐食防止溶液は、約 3 秒から約 10 秒間供給される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 25】 前記 1 種以上の pH 調整剤は、非酸化無機酸、非酸化有機酸、非酸化無機塩基、非酸化有機塩基及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 26】 前記 1 種以上の pH 調整剤は、酸性のキレート化剤、塩基性のキレート化剤、又はそれらの組み合わせを備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】 基板表面を平坦化する方法であって、上部の面と少なくとも 1 つの開口とを有する絶縁層と、前記絶縁層の開口及び上部の面を区画する障壁層と、前記開口を充填し、かつ前記絶縁層を覆う銅又は銅合金とを備え、

銅又は銅合金の層と、前記開口内に銅又は銅合金を備える露出した基板表面を残す前記障壁層とを除去することと、

1 種以上のキレート化剤と、pH 値を約 3 から約 11 の間にする 1 種以上の pH 調整剤と、脱イオン水とを備える組成物を前記露出した基板表面に供給することによって前記銅又は銅合金を備える露出した基板表面を処理することと、腐食防止溶液を供給することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 28】 前記銅又は銅合金の層の除去後、前記露出した基板表面を化学的に処理する前に、前記障壁層

3

を除去することをさらに含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】 前記銅又は銅合金の層を除去することは、前記銅又は銅合金の層を化学的機械的研磨 (CMP) することを含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 30】 前記方法が、前記障壁層上まで前記銅又は銅合金の層を除去することと、前記障壁層を除去し、前記銅又は銅合金の部分を備える前記露出した基板表面を残すことを含むことを特徴とする請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】 前記誘電体層が二酸化ケイ素を備え、前記障壁層がタンタル (Ta) 又は窒化タンタル (TaN) を備える、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 32】 前記方法が、銅又は銅合金の層を備える前記露出した基板表面を化学的に処理して、前記銅又は銅合金の基板表面の部分を除去するか、あるいは前記銅又は銅合金の基板表面から腐食汚れを除去することを含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 33】 前記方法が、銅又は銅合金を備える露出した基板表面を約 50 Å まで化学的に除去することを含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】 前記組成物を供給する前に、腐食防止溶液を用いて前記基板表面を処理することをさらに含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 35】 前記組成物が脱イオン水、クエン酸及び水酸化アンモニウムを備える、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 36】 前記方法が、CMP 装置のキャリア上に前記基板を載置することと、ポリッシング・パッドを用いて前記基板を化学的機械的研磨することと、初期処理工程を行うことと、前記組成物を供給することと、前記基板を前記ポリッシング・パッドから離すと共に、前記腐食防止溶液を供給することを含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 37】 前記腐食防止溶液が、約 0.01 重量%と約 0.50 重量%の間の腐食防止剤及び脱イオン水を備える、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 38】 前記腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、5-メチルー1-ベンゾトリアゾール及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】 前記 1 種以上のキレート化剤が、酸、塩基又はそれらの組み合わせを備える、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 40】 前記 1 種以上のキレート化剤が、前記組成物の約 40 重量%に達する濃度を有する酸を備えることを特徴とする請求項 39 に記載の方法。

4

【請求項 41】 前記酸は、1 種以上の酸基を有するカルボン酸である、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】 前記酸は、酢酸、クエン酸、マレイン酸及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 41 に記載の方法。

【請求項 43】 前記塩基が、前記組成物の約 5 重量%以上を備える、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 44】 前記塩基が前記組成物の約 0.5 重量%から約 3 重量%の間を備える、請求項 43 に記載の方法。

【請求項 45】 前記塩基は、水酸化アンモニウム、水酸化アンモニウム誘導体、アミン及びそれらの組み合わせを備える群から選択される、請求項 43 に記載の方法。

【請求項 46】 前記組成物が腐食防止剤をさらに含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 47】 前記腐食防止剤が前記組成物の約 0.01 重量%から約 0.50 重量%を構成する、請求項 46 に記載の方法。

【請求項 48】 前記腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、5-メチルー1-ベンゾトリアゾール及びそれらの組み合わせを備える群から選択される、請求項 46 に記載の方法。

【請求項 49】 前記組成物が、約 40 重量%に達するクエン酸と、約 5 重量%に達する水酸化アンモニウムとを備え、かつ前記組成物の残りの成分が脱イオン水を備える、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 50】 前記組成物が、約 4 と約 5 の間の pH 値を有し、かつ約 5 重量%と約 30 重量%の間のクエン酸と、約 0.5 重量%と約 3.0 重量%の間の水酸化アンモニウムとを備えることを特徴とする請求項 50 に記載の方法。

【請求項 51】 前記腐食防止溶液が、前記組成物を用いて前記基板表面を処理する前に、約 3 秒から約 10 秒間供給される、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 52】 前記組成物が約 10 秒から約 20 秒間供給される、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 53】 前記腐食防止溶液が、約 0.01 重量%と約 0.50 重量%の間の腐食防止剤及び脱イオン水を備える、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 54】 前記腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、5-メチルー1-ベンゾトリアゾール及びそれらの組み合わせを備える群から選択される、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 55】 前記腐食防止溶液は、約 3 秒から約 10 秒間供給される、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 56】 前記 pH 調整剤は、非酸化無機酸、非酸化有機酸、非酸化無機塩基、非酸化有機塩基及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 27 に記載の方法。

5

【請求項 57】 前記 1 種以上の pH 調整剤は、酸性のキレート化剤、塩基性のキレート化剤、又はそれらの組み合わせを備える、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 58】 前記組成物がさらに還元剤を備える、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 59】 前記還元剤が、前記組成物の約 0.01 重量% から約 20 重量% を備える、請求項 58 に記載の方法。

【請求項 60】 前記還元剤は、ヒドロキシルアミン、グルコース、スルホシオネート、ヨウ化カリウム及びそれらの組み合わせの群から選択される、請求項 58 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願】 本出願は、1999 年 11 月 29 日にファイルされ、本願明細書に援用する係属中の米国特許出願第 09/450,479 号 [AMAT/3976] の一部継続出願である。

【0002】

【発明の属する技術分野】 本発明は、改善された平坦性を有し、欠陥が低減された半導体装置における銅 (Cu) 及び/又は銅合金のメタライゼーションに関する。本発明は、サブミクロン設計特徴及び高導電率相互配線構造を有する高速集積回路の製造に高い信頼性に適応できる。

【0003】

【従来の技術】 極超 LSI 半導体配線と関連した高密度及び高性能に対する漸増する要求は、敏感な相互配線技術の変化を必要とする。このような漸増する要求に応じることは、低 RC (抵抗及び容量) 相互配線パターンの形成の点から見ると、特にサブミクロンのビアホール、コンタクト及び溝が高アスペクト比を有するような用途において、難しいことが知られている。

【0004】 従来の半導体装置は、半導体基板と、ドーパした単結晶シリコンと、複数の後に形成される絶縁中間層及び導電パターンとを備える。集積回路は、配線間空間で分離された導電ラインと複数の層間ラインとを備える複数の導電パターンを含んで形成される。一般に、コンタクト・ホールを充填する導電プラグがソース領域やドレイン領域などの半導体基板上の活性領域との電気的接触を確立すると共に、異なる層上の導電パターンは、ビアホールを充填する導電プラグによって電気的に接続されている。導電ラインは、半導体基板に関して実質上平行に延びる溝の中に形成される。デバイス構造がサブミクロンレベルに小さくなるにつれて、5 層以上のメタライゼーションを備える半導体チップが主流になってきている。

【0005】 ビアホールを充填する導電プラグは、典型的に、少なくとも 1 つの導電パターンを含む導電層上に絶縁層を堆積し、従来のフォトリソグラフィ技術及びエ

6

ッチング技術によって該絶縁層を貫通する開口を形成し、タングステン (W) 等の導電材を用いて該開口を充填することによって、形成される。該絶縁中間層の表面の余分な導電材は、通常、化学的機械的研磨 (CMP) によって除去される。このような方法はダマシンとして知られており、基本的に、絶縁中間層に開口を形成することと、該開口を金属で充填することを含む。デュアル・ダマシン技術は、上部の溝部と通じる下部のコンタクト又はビアホール部を備える開口を形成することを含む。該開口全体が通常金属の導電材で充填されて導電ラインと電気的に接触する導電プラグが形成される。

【0006】 銅 (Cu) 及び銅合金は、相互配線メタライゼーションにおけるアルミニウム (Al) に代わる候補としてかなり注目されていた。銅及び銅合金は、比較的安く、加工が容易で、アルミニウムよりも低い抵抗率を有している。さらに、銅及び銅合金は、導電配線と同じく導電プラグとして使用するために望ましい金属にしながら、タングステン (W) と比べて電気的特性が改善されてきた。

【0007】 銅や銅合金製のプラグ及び配線の形成へのアプローチは、ダマシン構造の利用を含む。しかし、二酸化ケイ素等の絶縁層材への銅の拡散のため、銅の相互配線構造のための拡散障壁層が銅又は銅合金の相互配線構造と周辺の絶縁材との間に形成される。一般に、銅又は銅合金に対する拡散障壁金属は、タンタル (Ta)、窒化タンタル (Ta₂N₃)、窒化チタン (TiN)、チタン-タングステン (TiW)、タングステン (W)、窒化タングステン (WN)、チタン-窒化チタン (Ti-TiN)、窒化シリコンチタン (TiSiN)、窒化シリコンタングステン (WSiN)、窒化シリコンタンタル (TaSiN) 及び窒化シリコンを含む。銅を包含するための障壁材の利用は、銅と絶縁中間層との間の界面に限定されず、他の金属との界面も含む。

【0008】 従来の CMP 技術において、ウエハ・キャリア・アセンブリは、CMP 装置のポリッシング・パッドと接触して回転される。該ポリッシング・パッドは回転するターンテーブル又はプラテンに取り付けられ、外部の駆動力によって駆動されて固定したポリッシング・テーブル上で動く。ウエハは通常、ポリッシング・パッドに対して該ウエハを押圧する制御可能な圧力を生成するキャリアの上に載置される。これにより CMP 装置は、ウエハとポリッシング・パッドとの間に力を加えている間、化学的及び機械的作用をもたらすために反応溶液内に研磨粒子を含む、又は含まない研磨液を分散させながら、各薄い半導体ウエハの表面とポリッシング・パッドとの間でポリッシング又はラビング動作をもたらす。

【0009】 高程度の表面欠陥、例えば腐食、スクラッチ、ピッチングや埋没研磨粒子を発生することなく、例えばダマシン CMP で銅又は銅合金の表面を平坦化す

7

ることは極めて難しい。銅又は銅合金の密集したアレイは、通常、溝が初めに形成されるダマシン技術によって酸化ケイ素層等の絶縁体層中に形成される。その後、例えばタンタル (Ta) あるいは窒化タンタル (Ta₂N₅) 等のタンタル含有層のような障壁層が溝の露出表面及び絶縁体層の上表面に堆積される。そして銅又は銅合金が、例えば電気メッキ、無電解メッキ、物理気相堆積 (PVD) や化学気相堆積 (CVD) を用いて該障壁層上に、通常約 8,000 Å から約 18,000 Å の厚さに堆積される。

【0010】その後、CMP が行われて銅又は銅合金の表層が障壁層上まで除去され、化学薬剤と研磨粒子との組成物を用いて、あるいは絶縁層上まで直接 CMP を行なって該障壁層を除去する。銅又は銅合金の表層は、基板表面上に形成された形態をふさぐために所要量より多く該基板上に堆積されたものである。バフ研磨が絶縁層上で任意に行われて該絶縁層のスクラッチ等の欠陥を除去し、さらにダマシン開口を充填する銅又は銅合金を残しつつ、該絶縁材が平坦化される。この結果得られるデュアル・ダマシンを充填する銅又は銅合金は、高濃度の表面欠陥を有する露出表面を有する。これらの欠陥は、腐食しみ、マイクロスクラッチ、マイクロピッチングや表面の研磨粒子等の腐食を含む。銅及び銅合金ウエハは、酸化物や窒化物等の絶縁材よりも、大変傷つきやすい傾向を示す。銅及び銅合金表面は、低い pH 環境で容易に腐食し、かつ不活性化し難い。従来のウエハ洗浄だけではこのような欠陥を完全に除去することができない。従来の銅又は銅合金の平坦化は、欠陥量の増大を招いてしまう。このような表面欠陥は、デバイス構造がサブミクロンの域まで小さくなるにつれてデバイス性能や信頼性に影響を与える。そのため、表面欠陥量を低減した状態にする銅及び銅合金の平坦化を可能にする方法が必要とされる。また従来の研磨技術及び研磨装置と互換性のある方法が必要とされる。

【0011】

【発明の概要】本発明の態様は、表面欠陥及び表面腐食を低減した状態で、銅及び銅合金等の金属の平坦化を含む基板表面を平坦化する方法及び構成を提供する。

【0012】1つの態様において、本発明は、銅又は銅合金からなる基板表面を処理する方法であって、1種以上のキレート化剤と、pH 値を約 3 から約 11 の間にする 1 種以上の pH 調整剤と、脱イオン水とを備える組成物を基板表面に供給することと、腐食防止溶液を供給することを含む方法を提供する。該方法は、腐食防止剤及び／又は還元剤をさらに含む組成物を用いてもよい。該方法は、該組成物を用いて基板表面を処理する前に、該腐食防止溶液を用いて基板表面を処理することをさらに具備してもよい。

【0013】他の態様において、本発明は、上部の面と少なくとも 1 つの開口とを有する絶縁層と、該絶縁層の

8

開口及び上部の面を区画する障壁層と、該開口及び該絶縁層を充填する銅又は銅合金とを含む基板表面を平坦化する方法であって、銅又は銅合金の層と、銅又は銅合金を備える露出した基板表面を残す障壁層とを除去することと、1 種以上のキレート化剤と、pH 値を約 3 から約 11 の間にする pH 調整剤と、脱イオン水とを備える組成物を露出した基板表面に供給することによって銅又は銅合金を備える露出した基板表面を処理することと、腐食防止溶液を供給することを含む方法を提供する。該組成物は、腐食防止剤及び／又は pH 調整剤をさらに含んでもよい。該方法は、露出された基板表面を化学的に処理する前、及び銅又は銅合金層を除去した後に、障壁層を除去することをさらに具備してもよい。該方法は、組成物を供給する前に腐食防止溶液を用いて基板表面を処理することをさらに具備してもよい。

【0014】

【実施例の詳細な説明】本願明細書に記載した本発明の実施の形態は、深いサブミクロン域での特徴寸法を有し、信頼できる相互配線パターンへの高まる要求に一致した、腐食、スクラッチ、ピッチングや埋没した研磨粒子等の欠陥が低減された形態を含む銅又は銅合金を有する有効かつ効果的な基板表面の平坦化を可能にする。本開示で用いた銅又は銅合金は、銅ベースの合金や少なくとも約 80 重量%の銅を含む銅ベースの合金と同様に高純度の本質的な銅を包囲する。

【0015】本願明細書に記載した本発明の実施の形態は、CMP や障壁層の除去後の多段階プロセスに有利に用いることができる。本発明の実施の形態による該多段階の方法は、銅又は銅合金の層の CMP 処理の間及び障壁層の除去の間、基板表面を低減された表面欠陥の状態に、及び酸化及び基板表面に欠陥の形成を引き起こす、CMP 処理に続く他のプロセスから不活性化した状態にする。該基板表面の処理は、基板表面に形成された形態を含む銅又は銅合金等の処理された基板の薄い表面層を除去すること及び／又は腐食しみ、酸化銅及び／又は腐食副生成物と混合した水酸化銅を除去することを含むことができる。

【0016】本発明の実施の形態の多段階方法は、腐食防止溶液や、クエン酸等の酸及び／又は水酸化アンモニウム及び／又はアミンなどの塩基等の 1 種以上のキレート化剤を含む組成物や pH 値を約 3 から約 11 の間にする 1 種以上の pH 調整剤や脱イオン水を含む組成物を供給することと、腐食防止溶液を供給することを含む、障壁層の除去処理後の形態を含む銅又は銅合金を備える露出した基板表面を処理することを備える。該組成物は、腐食防止剤及び／又は還元剤をさらに含んでもよい。

【0017】本発明の実施の形態によって達成される欠陥及び表面の不活性化の低減を可能にする正確なメカニズムはわかっていない。しかし、障壁層の除去に続く本

発明の実施の形態による処理は、欠陥を含む形態を含む銅又は銅合金の表面の薄い層を除去し、及び／又は比較的欠陥のない表面を残しながら腐食しみを除去し、かつ比較的欠陥のない表面を素早く不活性化してさらなる欠陥の発生を回避するものと考えられている。腐食防止剤及び脱イオン水を用いた任意の初期の処理は、腐食、特に、銅又は銅合金の表面で用いられる研磨スラリーによって引き起こされた腐食を低減する。静的なエッチングでない腐食は、非均質であるため回避すべきである。

【0018】腐食防止溶液を用いる任意の初期の処理は、約0.01重量%と約0.50重量%の間の腐食防止剤及び脱イオン水中に存在するベンゾトリアゾールや5-メチル-1-ベンゾトリアゾール(TTA)等の様々の腐食防止剤を使用することができる。1つの態様では、該腐食防止溶液は、約0.05重量%の腐食防止剤及び脱イオン水を含む。初期の処理は、基板の表面を例えば約3秒から約10秒間露出させる。該プロセスの1つの態様では、該腐食防止溶液は約5秒間、供給される。

【0019】基板表面は、銅又は銅合金を備える露出した表面を処理する組成物を用いて、1種以上のキレート化剤と、pH値を約3から約11の間にするpH調整剤と、脱イオン水とを備える組成物を基板表面に供給した後、腐食防止溶液を供給することによって処理される。該組成物は、腐食防止剤及び／又は還元剤をさらに含んでもよい。本発明の1つの態様では、該組成物は、組成物の約1容積%の希釈溶液まで飽和した組成物に希釈できる。1つの態様では、該組成物は、脱イオン水で、元の組成物の約5容積%から約10容積%に希釈される。

【0020】該組成物を用いたその後の処理は、基板表面に堆積された形態の表面の約50Åまでの除去をもたらし、かつ／又は実質上欠陥のない表面を残しながら、表面腐食によって発生した腐食しみ、マイクロクラッキング及びピッチングをもたらすものと考えられる。この表面処理は、約10秒から約20秒間の組成物の供給によって行える。

【0021】上記1種以上のキレート化剤は、酸、塩基又はそれらの組み合わせを含有することができる。該酸は、1種以上の酸基を有するカルボン酸のような有機酸を含んでもよい。上記組成物への使用に適当な酸の例としては、酢酸、クエン酸、マレイン酸及びそれらの組み合わせがある。該酸は、組成物の約40重量%まで含有させることができる。該組成物の1つの態様では、該酸は組成物の約5重量%から約30重量%を構成する。該酸はまた組成物中でキレート化剤として作用する。例えば酢酸は、銅又は銅合金に対してキレート化剤として作用する。上記組成物の希釈溶液が基板表面のクリーニングに使われた場合、該酸は好ましくは該希釈組成物の約2重量%から約10重量%の間の濃度を有する。

【0022】上記塩基は、水酸化アンモニウム、水酸化

アンモニウム誘導体、アミン及びそれらの組み合わせを含んでもよい。アミンの例としては、メチルアミンやエチルアミン等の第一級アミン、第二級アミン、及びそれらの組み合わせがある。該塩基は、1つ以上のアミノ基又はアミド基、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、メチルホルムアミドやエチレンジアミン等を有する化合物を含んでもよい。水酸化アンモニウム誘導体の例としては、水酸化アンモニアテトラメチルがある。該塩基は、組成物の約5重量%まで含有させることができる。1つの態様では、該塩基は組成物の約0.5重量%から約3.0重量%を構成する。該塩基はまた組成物中でキレート化剤として作用する。例えば水酸化アンモニウムは、銅又は銅合金に対してキレート化剤として作用する。通常、キレート化剤として作用する酸及び塩基は、基板の表面からあるいは上記組成物中の金属イオン等の物質と化学的に反応して、基板表面からの除去のための可溶性金属錯体を形成する。

【0023】1種以上のpH調整剤は、非酸化有機及び無機の酸又は塩基を含んでもよい。該pH調整剤は、約3から約11の間の所望のpH値を生成又は維持するのに十分な量である。例えば、酸性の場合、pH値は約3で、中性の場合、pH値は約6と約8の間である。1つの態様では、組成物は約3と約7の間のpH値を有する。pH調整剤の例としては、水酸化カリウム(KOH)のような塩基、及び／又は酢酸、リン酸あるいはシュウ酸等の無機及び／又は有機酸を含むものがある。

【0024】酸性のpH調整剤は、アルカリ性のキレート化剤と共に用いることができ、アルカリ性のpH調整剤は、酸性のキレート化剤と共に用いることができ、酸性及びアルカリ性のpH調整剤は、酸性及びアルカリ性のキレート化剤の組み合わせと共に用いることができる。1種以上のpH調整剤は、上記組成物中に酸性のキレート化剤、アルカリ性のキレート化剤、あるいはそれらの組み合わせを含んでもよい。

【0025】アゾ基を含み、ベンゾトリアゾール(BTA)、メルカプトベンゾトリアゾール又は5-メチル-1-ベンゾトリアゾール(TTA)を含む様々な有機化合物等の腐食防止剤は、組成物の約0.01重量%から約0.50重量%の量を該組成物に添加することができる。1つの態様では、該腐食防止剤は該組成物の約0.05重量%を構成する。

【0026】さらに、表面欠陥の除去作用を高めるために、還元剤を該組成物に添加することができる。該還元剤は、ヒドロキシルアミン、グルコース、スルホシオネート、ヨウ化カリウム及びそれらの組み合わせを備える群から選択することができる。該還元剤は、組成物の約0.01重量%から約20重量%の量存在することができる。1つの態様では、該還元剤は、組成物の約0.01重量%から約5重量%を構成する。本発明の1つの態様では、還元剤の約0.1重量%の濃度が該組成物中で

使われる。

【0027】腐食防止溶液は基板表面に供給される。脱イオン水中のTTAのような本願明細書に記載した腐食防止溶液を用いた最後の処理は、デチャッキングの間基板表面を保護し、かつ銅又は銅合金を備える実質上欠陥のない表面及び基板表面を溶存酸素による腐食から保護する不活性化した表面層を形成するものと考えられる。

【0028】本願明細書に記載した本発明の実施の形態は、従来の様々の方法で銅又は銅合金表層及び障壁層を除去することを含む。例えば、該銅又は銅合金表層及び障壁層は、一段CMP技術の間に除去することができ、あるいは該銅又は銅合金表層は、該障壁層の除去後のCMPによって除去することができる。いずれの場合でも、形態を含む銅又は銅合金の露出した表面を含む基板表面は、付加的なバフ研磨工程に支配され、本発明の実施の形態による多段階工程を行う前に欠陥を除去することができる。バフ研磨工程は、本願明細書中では、該ポリッシング・パッドと該基板との間に低圧又は最小限の圧力をかけながら基板をポリッシング・パッド及び化学的合成物又は脱イオン水に接触させて表面欠陥及び粒子状物質を基板表面から除去することとして大まかに定義されている。バフ研磨は、通常、研磨剤のないソフトポリッシングで行われる。銅又は銅合金層及び障壁層除去のCMPは、従来の方法で行われる。

【0029】従来の基板及び絶縁層は、本発明の実施の形態に包含される。例えば、該基板は単結晶シリコンあるいはヒ化ガリウムをドーブすることができる。該絶縁層は、半導体装置の製造において従来用いられた様々の絶縁材を含むことができる。例えば、二酸化ケイ素、燐をドーブしたケイ素ガラス(PSG)、ホウ素及び燐をドーブしたケイ素ガラス(BPSG)及びテトラエトキシシラン(TEOS)あるいはプラズマ・エンハンスト化学気相成長(PECVD)によるシラン等の絶縁材を用いることができる。本発明の実施の形態による絶縁層は、ポリイミド、炭素含有二酸化ケイ素、例えばカリフォルニア州サンタクララにあるアプライドマテリアルズ社のブラックダイヤモンド[®]という絶縁材等のポリマーを含む低誘電率材を含むことができる。開口は、従来のフォトリソグラフィ及びエッチング技術を用いて絶縁層中に形成される。

【0030】本発明の実施の形態が模式的に図1から図4に示され、同様の部分は同じ参照符号で示されている。図1を参照すると、酸化ケイ素等の絶縁層10が図示されていない基板上に形成される。複数の開口11は、導電ラインが密集して形成され、オープン・フィールドBに面した選定された領域A内に形成される。窒化タンタル等の障壁層12は、開口11を区画するよう二酸化ケイ素絶縁層10の上表面上に堆積される。通常、各開口11は、1ミクロンより小さい距離C、例えば約0.2ミクロンあけて形成される。そして銅の層13が

約8,000Åから約18,000Åの厚さで堆積される。

【0031】図1及び図2を参照すると、CMPが初めに従来の方法で行われて銅の表層が窒化タンタル障壁層12まで除去される。図2及び図3に示すように、障壁層12の除去は従来の方法で行われて、窒化タンタル層12が除去される。この結果得られる銅の相互配線構造は、オープン・フィールドBと接する銅のライン13からなる密集したアレイAを備える。しかし、形態及び絶縁材表面41を含む銅の上表面40は受入れ難い程の欠陥の量を呈し、最も良くても少なくとも750個の主に腐食しみ、マイクロスクラッチ、マイクロピットや研磨スラリ粒子を備える欠陥が測定された。

【0032】本願明細書に記載した本発明の1つの実施の形態によれば、表面40及び絶縁体表面41を含む銅は、1種以上のキレート化剤と、pH値を約3から約11の間にするpH調整剤と、脱イオン水とを備える組成物に続いて、最適な腐食防止剤の溶液を供給することを含む多段階工程によって処理される。腐食防止剤溶液を用いた最適な初期処理は、BTAやTTA等の腐食防止剤の約0.01重量%から約0.50重量%、例えば約0.05重量%の脱イオン水を備える。1つの態様では、腐食防止剤溶液は、約0.05重量%の腐食防止剤及び脱イオン水を備える。該最適な初期処理は、約3秒から約10秒間、例えば約5秒間行われる。

【0033】上記組成物が基板に供給されて基板表面が処理される。該組成物は、例えば、約40重量%までの酸、約5重量%から約30重量%のクエン酸、約5重量%までの、例えば約0.5重量%から約3.0重量%の水酸化アンモニウム、水酸化アンモニウム誘導体、アミン、及びそれらの組み合わせと、残りが脱イオン水を備える。該組成物は、適当な時間、例えば約10秒から約30秒間基板表面に供給される。

【0034】その後、該基板は、脱イオン水中のTTAやBTA等の腐食防止剤を供給されると共に開放される。本願明細書に記載された組成物を用いたクリーニング及び腐食防止剤を用いたデチャッキングの後の、最適な腐食防止剤を用いた該処理は、図4に示すように、形態40及び絶縁体表面41を含む銅又は銅合金を備える欠陥のある上表面を、比較的欠陥のない不活性化された表面50を残しながら除去する。本発明の工程を用いて行なった実験によって、139以下、あるいは100以下の欠陥数を有する表面を有する形態を含む銅又は銅合金を有する平坦化された基板表面が得られた。

【0035】本願明細書に記載された本発明の実施の形態は、様々のタイプのCMPシステムを用いた半導体製造工程の様々の段階における基板表面の平坦化に適用できる。本願明細書に記載された本発明の実施の形態は、深いサブミクロン域での金属特性を有する高密度半導体装置の製造における特別の適応性を享受する。

13

【0036】本発明の好適な実施の形態について詳述してきたが、本発明のその他の実施の形態は、本発明の基本的な範囲を逸脱することなく発明することができ、また本発明の範囲は請求項によって限定される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1つの実施形態に従った1つの方法の処理工程を示す。

【図2】本発明の1つの実施形態に従った1つの方法の処理工程を示す。

【図3】本発明の1つの実施形態に従った1つの方法の

14

処理工程を示す。

【図4】本発明の1つの実施形態に従った1つの方法の処理工程を示す。

【符号の説明】

10 二酸化ケイ素絶縁層

11 開口

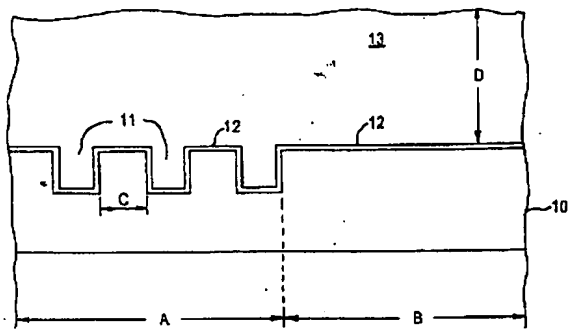
12 窒化タンタル層

13 銅のライン

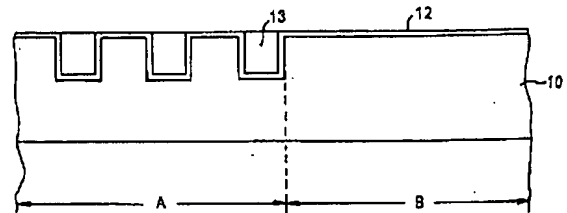
40、50 表面

41 絶縁体表面

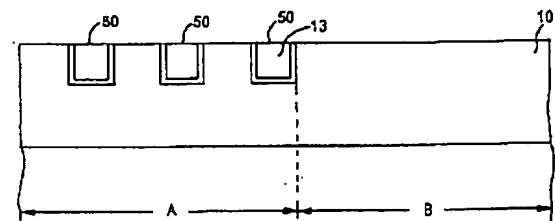
【図1】



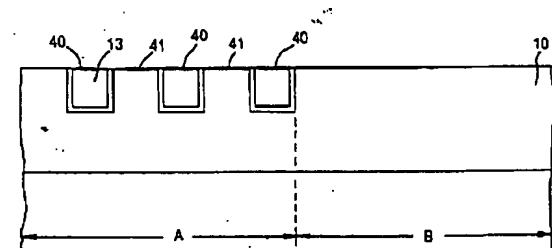
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ラミン エマミ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、
サン ノゼ、ドゥローズ ウェイ 1485
ナンバー124

(72)発明者 シジアン リー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、
サン ノゼ、ドニングトン ドライブ
1202

(72)発明者 センーハウ コー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、
サニーヴェイル、ライト コート 1013

(72)発明者 フレッド シー、レデカー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、
フリーモント、シオックス ドライブ
1801

(72)発明者 マダフヴィ チャンドラチョッド
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、
サニーヴェイル、ウェイヴァリー スト
リート 302

【外国語明細書】

1 Title of Invention

PLANARIZED COPPER CLEANING FOR REDUCED DEFECTS

2 Claims

1. A method of treating a substrate surface comprising copper or a copper alloy, the method comprising:
applying to the substrate surface a composition comprising:
one or more chelating agents;
one or more pH adjusting agents to produce a pH between about 3 and about 11; and
deionized water; and then
applying a corrosion inhibitor solution.
2. The method according to claim 1, further comprising treating the substrate surface with a corrosion inhibitor solution prior to treating the substrate surface with the composition.
3. The method according to claim 2, wherein the corrosion inhibitor solution comprises between about 0.01 wt.% and about 0.50 wt.% corrosion inhibitor and deionized water.
4. The method according to claim 3, wherein the corrosion inhibitor is selected from the group of benzotriazole, 5-methyl-1-benzotriazole, and combinations thereof.
5. The method according to claim 5, wherein the one or more chelating agents comprise an acid, a base, or a combination thereof.
6. The method according to claim 5, wherein the one or more chelating agents comprise an acid having a concentration of up to about 40 wt.% of the composition.
7. The method according to claim 6, wherein the acid is a carboxylic acid having one or more acid groups.
8. The method according to claim 7, wherein the acid is selected from the group of acetic acid, citric acid, maleic acid, and combinations thereof.

9. The method according to claim 1, wherein the one or more chelating agents comprise a base having a concentration up to about 5 wt.% of the composition.
10. The method according to claim 1, wherein the base comprises between about 0.5 wt.% and about 3 wt.% of the composition.
11. The method according to claim 9, wherein the base is selected from the group of ammonium hydroxide, ammonium hydroxide derivatives, amines, and combinations thereof.
12. The method according to claim 1, wherein the composition further comprises a corrosion inhibitor.
13. The method according to claim 12, wherein the corrosion inhibitor comprises between about 0.01 wt.% and about 0.50 wt.% of the composition.
14. The method according to claim 12, wherein the corrosion inhibitor is selected from the group of benzotriazole, 5-methyl-1-benzotriazole, and combinations thereof.
15. The method according to claim 1, wherein the composition comprises up to about 40 wt.% citric acid, up to about 5 wt.% ammonium hydroxide, the remainder deionized water.
16. The method according to claim 1, wherein the composition has a pH between about 4 and about 5 and comprises between about 5 wt.% and about 30 wt.% citric acid, between about 0.5 wt.% and about 3.0 wt.% ammonium hydroxide.
17. The method according to claim 2, wherein the corrosion inhibitor solution is applied prior to treating the substrate surface with the composition for between about 3 and about 10 seconds.

18. The method according to claim 1, wherein the composition is applied between about 10 and about 20 seconds.
19. The method according to claim 1, wherein the composition further comprises a reducing agent.
20. The method according to claim 19, wherein the reducing agent comprises between about 0.01 wt.% and about 20 wt.% of the composition.
21. The method according to claim 19, wherein the reducing agent is selected from the group of hydroxylamine, glucose, sulfathionate, potassium iodide, and combinations thereof.
22. The method according to claim 1, wherein the corrosion inhibitor solution comprises between about 0.01 wt.% and about 0.50 wt.% corrosion inhibitor and deionized water.
23. The method according to claim 22, wherein the corrosion inhibitor is selected from the group of benzotriazole, 5-methyl-1-benzotriazole, and combinations thereof.
24. The method according to claim 22, wherein the corrosion inhibitor solution is applied between about 3 and about 10 seconds.
25. The method according to claim 1, wherein the one or more pH adjusting agents are selected from the group of a non-oxidating inorganic acid, a non-oxidating organic acid, a non-oxidating inorganic base, a non-oxidating organic base, and combinations thereof.
26. The method according to claim 1, wherein the one or more pH adjusting agents comprise an acidic chelating agent, a basic chelating agent or a combination thereof.
27. A method of planarizing a substrate surface containing:
an dielectric layer having an upper surface and at least one opening;

a barrier layer lining the opening and the upper surface of the dielectric layer; and
copper or a copper alloy filling the opening and on the dielectric layer;

the method comprising:

removing the copper or copper alloy layer and the barrier leaving an exposed
substrate surface comprising copper or copper alloy in the opening; and

treating the exposed substrate surface comprising copper or the copper alloy by
applying thereto a composition comprising one or more chelating agents, one or more pH
adjusting agents to produce a pH between about 3 and about 11, and deionized water;

and then applying a corrosion inhibitor solution..

28. The method according to claim 27, further comprising removing the barrier layer
after removing the copper or copper alloy layer and prior to chemically treating the
exposed substrate surface.

29. The method according to claim 27, wherein removing the copper or the copper
alloy layer comprises chemical-mechanical polishing (CMP) the copper or the copper
alloy layer.

30. The method according to claim 29, wherein the method comprises:
removing the copper or copper alloy layer and stopping on the barrier layer;
removing the barrier layer and leaving the exposed substrate surface comprising
copper or copper alloy features.

31. The method according to claim 27, wherein:
the dielectric layer comprises a silicon oxide; and
the barrier layer comprises tantalum (Ta) or tantalum nitride (Ta₂N₃).

32. The method according to claim 27, wherein the method comprises chemically
treating the exposed substrate surface comprising copper or the copper alloy layer to
remove a portion of the substrate surface of the copper or copper alloy or to remove
corrosion stains from the copper or copper alloy substrate surface.

33. The method according to claim 32, wherein the method comprises chemically removing up to about 50Å from the exposed substrate surface comprising copper or the copper alloy.
34. The method according to claim 27, further comprising treating the substrate surface with a corrosion inhibitor solution prior to applying the composition .
35. The method according to claim 27, wherein the composition comprises deionized water, citric acid and ammonium hydroxide.
36. The method according to claim 27, wherein the method comprises:
mounting the substrate on a carrier in a CMP apparatus;
CMP the substrate using a polishing pad;
performing the initial treating step;
applying the composition; and
applying the corrosion inhibitor solution while separating the substrate from the polishing pad.
37. The method according to claim 34, wherein the corrosion inhibitor solution comprises between about 0.01 wt.% and about 0.50 wt.% corrosion inhibitor and deionized water.
38. The method according to claim 37, wherein the corrosion inhibitor is selected from the group of benzotriazole, 5-methyl-1-benzotriazole, and combinations thereof.
39. The method according to claim 27, wherein the one or more chelating agents comprise an acid, a base, or a combination thereof.
40. The method according to claim 39, wherein the one or more chelating agents comprise an acid having a concentration of up to about 40 wt.% of the composition.

41. The method according to claim 40, wherein the acid is a carboxylic acid having one or more acid groups.
42. The method according to claim 41, wherein the acid is selected from the group of acetic acid, citric acid, maleic acid, and combinations thereof.
43. The method according to claim 27, wherein the base comprises up to about 5 wt.% of the composition.
44. The method according to claim 43, wherein the base comprises between about 0.5 wt.% and about 3 wt.% of the composition.
45. The method according to claim 43, wherein the base is selected from the group of ammonium hydroxide, ammonium hydroxide derivatives, amines, and combinations thereof.
46. The method according to claim 27, wherein the composition further comprises a corrosion inhibitor.
47. The method according to claim 46, wherein the corrosion inhibitor comprises between about 0.01 wt.% and about 0.50 wt.% of the composition.
48. The method according to claim 46, wherein the corrosion inhibitor is selected from the group of benzotriazole, 5-methyl-1-benzotriazole, and combinations thereof.
49. The method according to claim 27, wherein the composition comprises up to about 40 wt.% citric acid, up to about 5 wt.% ammonium hydroxide, and the remainder of the composition comprises deionized water.
50. The method according to claim 49, wherein the composition has a pH between about 4 and about 5 and comprises between about 5 wt.% and about 30 wt.% citric acid, between about 0.5 and about 3.0 wt.% ammonium hydroxide.

51. The method according to claim 34, wherein the corrosion inhibitor solution is applied between about 3 and about 10 seconds prior to treating the substrate surface with the composition.
52. The method according to claim 27, wherein the composition is applied between about 10 and about 20 seconds.
53. The method according to claim 34, wherein the corrosion inhibitor solution comprises between about 0.01 wt.% and about 0.50 wt.% corrosion inhibitor and deionized water.
54. The method according to claim 34, wherein the corrosion inhibitor is selected from the group of benzotriazole, 5-methyl-1-benzotriazole, and combinations thereof.
55. The method according to claim 27, wherein the corrosion inhibitor solution is applied between about 3 and about 10 seconds.
56. The method according to claim 27, wherein the pH adjusting agent is selected from the group of a non-oxidating inorganic acid, a non-oxidating organic acid, a non-oxidating inorganic base, a non-oxidating organic base, and combinations thereof.
57. The method according to claim 27, wherein the one or more pH adjusting agents comprise an acidic chelating agent, a basic chelating agent or a combination thereof.
58. The method according to claim 27, wherein the composition further comprises a reducing agent.
59. The method according to claim 58, wherein the reducing agent comprises between about 0.01 wt.% and about 20 wt.% of the composition.
60. The method according to claim 58, wherein the reducing agent is selected from the group of hydroxylamine, glucose, sulfathionate, potassium iodide, and combinations thereof.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Related Applications

This application is a continuation-in-part of co-pending United States Patent Application No. 09/450,479 [AMAT/3976], which was filed on November 29, 1999, and is incorporated by reference herein.

Field of the Invention

The present invention relates to copper (Cu) and/or copper alloy metallization in semiconductor devices with improved planarity and reduced defects. The present invention is applicable to manufacturing high speed integrated circuits having submicron design features and high conductivity interconnect structures with improved reliability.

Background of the Related Art

The escalating requirements for high density and performance associated with ultra large scale integration semiconductor wiring require responsive changes in interconnect technology. Such escalating requirements have been found difficult to satisfy in terms of providing a low RC (resistance and capacitance) interconnect pattern, particularly in applications where submicron vias, contacts and trenches have high aspect ratios imposed by miniaturization.

Conventional semiconductor devices comprise a semiconductor substrate, typically doped monocrystalline silicon, and a plurality of sequentially formed dielectric interlayers and conductive patterns. An integrated circuit is formed containing a plurality of conductive patterns comprising conductive lines separated by interwiring spacings, and a plurality of interconnect lines. Typically, the conductive patterns on different layers, *i.e.*, are electrically connected by a conductive plug filling a via hole, while a conductive plug filling a contact hole establishes electrical contact with an active region on a semiconductor substrate, such as a source/drain region. Conductive lines are formed in trenches which typically extend substantially horizontal with respect to the semiconductor substrate. Semiconductor "chips" comprising five or more levels of metallization are becoming more prevalent as device geometries shrink to submicron levels.

A conductive plug filling a via hole is typically formed by depositing an dielectric layer on a conductive layer comprising at least one conductive pattern, forming an opening through the dielectric layer by conventional photolithographic and etching techniques, and filling the opening with a conductive material, such as tungsten (W). Excess conductive material on the surface of the dielectric interlayer is typically removed by chemical mechanical polishing (CMP). One such method is known as damascene and basically involves forming an opening in the dielectric interlayer and filling the opening with a metal. Dual damascene techniques involve forming an opening comprising a lower contact or via hole section in communication with an upper trench section. The entire opening is filled with a conductive material, typically a metal, to simultaneously form a conductive plug in electrical contact with a conductive line.

Copper (Cu) and copper alloys have received considerable attention as candidates for replacing aluminum (Al) in interconnect metallization. Copper and copper alloys are relatively inexpensive, easy to process, and have a lower resistivity than aluminum. In addition, copper and copper alloys have improved electrical properties, *vis-à-vis* tungsten (W), making copper and copper alloys desirable metals for use as a conductive plug as well as conductive wiring.

An approach to forming copper and copper alloy plugs and wiring comprises the use of damascene structures. However, due to copper diffusion through dielectric layer materials, such as silicon dioxide, a diffusion barrier layer for copper interconnect structures is provided between copper or copper alloy interconnect structures and surrounding dielectric materials. Typical diffusion barrier metals include tantalum (Ta), tantalum nitride (Ta_N), titanium nitride (Ti_N), titanium-tungsten (TiW), tungsten (W), tungsten nitride (WN), titanium-titanium nitride (Ti-Ti_N), titanium silicon nitride (TiSi_N), tungsten silicon nitride (WSi_N), tantalum silicon nitride (TaSi_N) and silicon nitride for copper and copper alloys. The use of such barrier materials to encapsulate copper is not limited to the interface between copper and the dielectric interlayer, but includes interfaces with other metals as well.

In conventional CMP techniques, a wafer carrier assembly is rotated in contact with a polishing pad in a CMP apparatus. The polishing pad is mounted on a rotating turntable or platen, or moving above a stationary polishing table, driven by an external driving force. The wafers are typically mounted on a carrier which provides a controllable

pressure urging the wafers against the polishing pad. Thus, the CMP apparatus effects polishing or rubbing movement between the surface of each thin semiconductor wafer and the polishing pad while dispersing a polishing chemical with or without abrasive particles in a reactive solution to effect both chemical activity and mechanical activity while applying a force between the wafer and a polishing pad.

It is extremely difficult to planarize a copper or copper alloy surface, as by CMP of a damascene inlay, without generating a high degree of surface defects, such as corrosion, scratches, pitting and embedded abrasive particles. A dense array of copper or copper alloy features is typically formed in a dielectric layer, such as a silicon oxide layer, by a damascene technique wherein trenches are initially formed. A barrier layer, such as a tantalum-containing layer, *e.g.*, tantalum (Ta), or tantalum nitride (TaN), is then conformally deposited on the exposed surfaces of the trenches and on the upper surface of the dielectric layer. Copper or a copper alloy is then deposited, as by electroplating, electroless plating, physical vapor deposition (PVD) or chemical vapor deposition (CVD) on the barrier layer, typically at a thickness between about 8,000 Å and about 18,000 Å.

CMP is then conducted to remove the copper or copper alloy overburden stopping on the barrier layer followed by barrier layer removal, employing a mixture of a chemical agent and abrasive particles, to remove the barrier layer, or conducting CMP directly down to the dielectric layer. Copper or copper alloy overburden is material deposited on the substrate in excess of the required amount to fill features formed on the substrate surface. Buffing is optionally conducted on the dielectric layer surface to remove defects, such as scratches in the dielectric materials and further planarize the dielectric material, leaving a copper or the copper alloy filling the damascene opening. The resulting copper or copper alloy filling the dual damascene has an exposed upper surface typically having a high concentration of surface defects. These defects include corrosion, *e.g.*, corrosion stains, microscratches, micropitting and surface abrasive particles. Copper and copper alloy wafers exhibit a much greater tendency to scratch during planarization than dielectric materials, such as oxides or nitrides. Copper and copper alloy surfaces corrode very easily and are difficult to passivate in low pH aqueous environments. Conventional wafer cleaning alone cannot completely eliminate such defects. Conventional practices for planarizing copper or copper alloys disadvantageously result in a high defect count

subsequent to planarization. Such surface defects adversely impact device performance and reliability, particularly as device geometries shrink into the deep sub-micron range. Therefore, there exists a need for methodology enabling the planarization of copper and copper alloys with a reduced amount of surface defects. There exists a further need for such enabling methodology that is compatible with conventional polishing techniques and apparatus.

SUMMARY OF THE INVENTION

Aspects of the invention generally provide a method and composition for planarizing a substrate surface including planarizing metals, such as copper and copper alloys, with reduced surface defects and surface corrosion.

In one aspect, the invention provides a method of treating a substrate surface comprising copper or a copper alloy, the method comprising applying to the substrate surface a composition comprising one or more chelating agents, a pH adjusting agent to produce a pH between about 3 and about 11, and deionized water, and then applying a corrosion inhibitor solution. The method may use a composition further including a corrosion inhibitor and/or a reducing agent. The method may further comprise treating the substrate surface with the corrosion inhibitor solution prior to treating the substrate surface with the composition.

In another aspect, the invention provides a method for planarizing a substrate surface containing a dielectric layer having an upper surface and at least one opening, a barrier layer lining the opening and on the upper surface of the dielectric layer, and copper or a copper alloy filling the opening and the dielectric layer, the method comprising removing the copper or copper alloy layer and the barrier leaving an exposed substrate surface comprising copper or copper alloy, and treating the exposed substrate surface comprising copper or the copper alloy by applying thereto a composition comprising one or more chelating agents, a pH adjusting agent to produce a pH between about 3 and about 11, and deionized water, and then applying a corrosion inhibitor solution. The composition may further include a corrosion inhibitor and/or a pH adjusting agent. The method may further comprise removal of the barrier layer removal after removing the copper or copper alloy layer and prior to chemically treating the exposed substrate surface.

The method may further comprise treating the substrate surface with the corrosion inhibitor solution prior to applying the composition.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

Embodiments of the present invention described herein enable effective and efficient planarization of a substrate surface having copper or copper alloy containing features with significantly reduced defects, such as corrosion, scratches, pitting and embedded abrasive particles, consistent with the ever increasing demands for reliable interconnect patterns having feature sizes in the deep submicron range. As used throughout this disclosure, copper or copper alloy is intended to encompass high purity elemental copper as well as copper-based alloys, *e.g.*, copper-based alloys containing at least about 80 wt.% copper.

Embodiments of the invention described herein can be advantageously used in a strategic multi-step process subsequent to CMP and barrier layer removal. The multi-step methodology of embodiments of the invention treat the surface of the substrate generated during CMP copper or copper alloy layer and barrier layer removal leaving a substrate surface with reduced surface defects and passivated from oxidation and other processes that can cause the formation of defects in the substrate surface following CMP processing. The treatment of the substrate surface can comprise removing a thin surface layer of the processed substrate, such as copper or copper alloy containing features formed in the substrate surface, and/or removing corrosion stains, typically copper oxide and/or copper hydroxide mixed with corrosion by-products.

The multi-step methodology of embodiments of the invention comprise treating the exposed substrate surface of copper or copper alloy containing features after barrier layer removal including applying an optional corrosion inhibitor solution, a composition including one or more chelating agents, such as an acid, *e.g.*, citric acid, and/or a base, *e.g.*, ammonium hydroxide and/or an amine, one or more pH adjusting agents to produce a pH between about 3 and about 11, and deionized water, and then applying a corrosion

inhibitor solution. The composition may further include a corrosion inhibitor and/or a reducing agent.

The exact mechanism underpinning the reduction of defects and surface passivation achieved by embodiments of the invention is not known with certainty. However, it is believed that the treatment in accordance with embodiments of the invention subsequent to barrier layer removal removes a thin layer of the surface of the copper or copper alloy containing features containing defects and/or removes corrosion stains leaving a relatively defect free surface, and promptly passivates the relatively defect free surface to avoid the generation of further defects. It is believed that the optional initial treatment with a corrosion inhibitor and deionized water reduces corrosion, particularly corrosion induced by an abrasive slurry used on the surface of the copper or copper alloy containing features. Corrosion, unlike static etching, is non-uniform and, hence, should be avoided.

The optional initial treatment with a corrosion inhibitor solution can comprise the use of any of various corrosion inhibitors, such as benzotriazole (BTA) or 5-methyl-1-benzotriazole (TTA) present in an amount between about 0.01 wt.% and about 0.50 wt.% corrosion inhibitor and deionized water. In one aspect, the corrosion inhibitor solution includes about 0.05 wt.% corrosion inhibitor and deionized water. The initial treatment comprises exposing the surface of the substrate for between about 3 seconds and about 10 seconds, *e.g.* In one aspect of the process, the corrosion inhibitor solution is applied for about 5 seconds.

The substrate surface is treated with a composition treating the exposed surface comprising copper or the copper alloy by applying thereto a composition including one or more chelating agents, a pH adjusting agent to produce a pH between about 3 and about 11, and deionized water, and then applying a corrosion inhibitor solution. The composition may further comprise a corrosion inhibitor and/or a reducing agent. In one aspect of the invention, the composition may be diluted between a saturated composition to a very dilute solution of about 1 vol% of the composition. In one aspect, the composition is diluted with deionized water between about 5 vol% and about 10 vol% of the original composition.

It is believed that a subsequent treatment with the composition effects removal of up to about 50Å of the surface of the features disposed in the substrate surface and/or

corrosion stains, generated by surface corrosion, microscratching and pitting, leaving a substantially defect free surface. This surface treatment can be conducted by application of the composition between about 10 seconds and about 20 seconds.

The one or more chelating agents may include an acid, a base, or a combination thereof. The acid may include an organic acid, such as a carboxylic acid having one or more acid groups. Examples of acids suitable for use in the composition include acetic acid, citric acid, maleic acid, and combinations thereof. The acid can be present in an amount up to about 40 wt.% of the composition. In one aspect of the composition, the acid comprises between about 5 wt.% and about 30 wt.% of the composition. The acid may also perform as a chelating agent in the composition, for example, acetic acid may perform as a chelating agent for copper or copper alloys. When a diluted solution of the composition is used for cleaning the substrate surface, the acid preferably has a concentration between about 2 wt.% and about 10 wt.% of the diluted composition.

The base may include ammonium hydroxide, ammonium hydroxide derivatives, amines, and combinations thereof. Examples of amines include primary amines, such as methylamine and ethylamine, secondary amines, and combinations thereof. The base may include compounds having one or more amine groups or amide groups, such as ethylenediaminetetraacetic acid, methylformamide, or ethylenediamine. An example of an ammonium hydroxide derivative is tetramethyl ammonia hydroxide. The base can be present in an amount up to about 5 wt.% of the composition. In one aspect, the base includes between about 0.5 wt.% and about 3.0 wt.% of the composition. The base may also perform as a chelating agent in the composition, for example, ammonium hydroxide may perform as a chelating agent for copper or copper alloys. Generally, acids and bases that may perform as chelating agents chemically react with material, such as metal ions, from the surface of the substrate or in the composition to form a soluble metal complex for removal from the surface of the substrate.

The one or more pH adjusting agents may include non-oxidizing organic and inorganic acids or bases. The pH adjusting agent is generally in an amount sufficient to generate or maintain a desired pH between about 3 and about 11, such as an acidic pH, for example a pH of about 3, or a neutral pH, *e.g.*, a pH between about 6 and about 8. In one aspect, the composition has a pH between about 3 and about 7. Examples of pH adjusting agents include bases such as potassium hydroxide (KOH), and/or inorganic

and/or organic acids, such as acetic acid, phosphoric acid, or oxalic acid.

An acidic pH adjusting agent may be used with a basic chelating agent; a basic pH adjusting agent may be used with an acidic chelating agent; and both acidic and basic pH adjusting agents may be used with a combination of acidic and basic chelating agents. The one or more pH adjusting agents may include acidic chelating agents, basic chelating agents, or a combination thereof in the composition.

Corrosion inhibitors, such as any various organic compounds containing an azole group, including benzotriazole (BTA), mercaptobenzotriazole, or 5-methyl-1-benzotriazole (TTA), can be added to the composition in a amount between about 0.01 wt.% and about 0.50 wt.% of the composition. In one aspect, the corrosion inhibitor comprises about 0.05 wt.% of the composition.

Additionally, a reducing agent may be added to the composition to enhance removal of surface defects. The reducing agent can be selected from the group of hydroxylamine, glucose, sulfothionate, potassium iodide, and combinations thereof. The reducing agent can be present in an amount between about 0.01 wt.% to about 20 wt.% of the composition. In one aspect, the reducing agent comprises between about 0.01 wt.% to about 5 wt.% of the composition. In one aspect of the invention, a concentration of about 0.1 wt.% of reducing agent is used in the composition.

The corrosion inhibitor solution is then applied to the substrate surface. It is believed that the final treatment with the corrosion inhibitor solution described herein, such as TTA in deionized water, protects the surface during de-chucking and provides a passivated surface layer protecting the substantially defect-free surface of the copper or copper alloy containing features and substrate surface from attack by dissolved oxygen.

Embodiments of the invention described herein include removing the copper or copper alloy overburden and barrier layer in any of various conventional manners. For example, the copper or copper alloy overburden and barrier layer can be removed during a single stage CMP technique, or the copper or copper alloy overburden can be initially removed by CMP followed by removing the barrier layer. In either case, the substrate surface including the exposed surface of the copper or copper alloy containing features can be subjected to an additional buffing step to remove defects prior to performing the multi-step procedure of embodiments of the invention. Buffing is broadly defined herein as a contacting a substrate with a polishing pad and a chemical composition or de-ionized

water with low or minimal pressure between the polishing pad and the substrate to remove surface defects and particulate matter from the substrate surface. Buffing is typically performed with a soft polishing in the absence of abrasive materials. CMP of the copper or copper alloy layer and barrier layer removal can be implemented in a conventional manner.

Conventional substrates and dielectric layers are encompassed by embodiments of the invention. For example, the substrate can be doped monocrystalline silicon or gallium-arsenide. The dielectric layer can comprise any of various dielectric materials conventionally employed in the manufacture of semiconductor devices. For example, dielectric materials, such as silicon dioxide, phosphorus-doped silicon glass (PSG), boron- and phosphorous-doped silicon glass (BPSG) and silicon dioxide derived from tetraethyl orthosilicate (TEOS) or silane by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) can be employed. Dielectric layers in accordance with embodiments of the invention can also comprise low dielectric constant materials, including polymers, such as polyimides, and carbon-containing silicon dioxide, *e.g.*, Black Diamond™ dielectric material available from Applied Materials, Inc., located in Santa Clara, California. The openings are formed in dielectric layers by conventional photolithographic and etching techniques.

An embodiment of the invention is schematically illustrated in Figures 1-4, wherein similar features bear similar reference numerals. Referring to Figure 1, dielectric layer 10, *e.g.*, silicon oxide, is formed overlying a substrate (not shown). A plurality of openings 11 are formed in a designated area A in which a dense array of conductive lines are to be formed bordering an open field B. A barrier layer 12, *e.g.*, TaN, is deposited lining the openings 11 and on the upper surface of silicon oxide dielectric layer 10. Typically, the openings 11 are spaced apart by a distance C which is less than about 1 micron, *e.g.*, about 0.2 micron. Copper layer 13 is then deposited at a thickness D between about 8,000Å and about 18,000Å.

Referring to Figures 1 and 2, CMP is initially conducted in a conventional manner to remove the copper overburden stopping on TaN barrier layer 12. As shown in Figures 2 and 3, barrier layer removal is conducted in a conventional manner to remove TaN layer 12. The resulting copper interconnection structure comprises a dense array A of copper lines 13 bordered by open field B. However, the upper surface 40 of the copper containing feature and the dielectric surface 41 exhibit an unacceptably high defect count,

e.g., measured at best of at least 750 defects, comprising primarily corrosion stains, microscratches, micropits and abrasive slurry particles.

In accordance with one embodiment of the invention described herein, the copper containing feature surface 40 and dielectric surface 41 are treated by a multi-step procedure comprising applying an optimal solution of a corrosion inhibitor, followed by a composition comprising one or more chelating agents, a pH adjusting agent to produce a pH between about 3 and about 11, and deionized water, and then applying a solution of a corrosion inhibitor. The optional initial treatment with a corrosion inhibitor solution can comprise deionized water and between about 0.01 and about 0.50 wt.%, *e.g.*, about 0.05 wt.%, of a corrosion inhibitor, such as BTA or TTA. In one aspect, the corrosion inhibitor solution comprises about 0.05 wt.% corrosion inhibitor and deionized water. The optional initial treatment is performed for a period between about 3 and about 10 seconds, *e.g.*, about 5 seconds.

The composition is then applied to the substrate to treat the substrate surface. The composition, for example, may comprise up to about 40 wt.% of an acid, *e.g.*, between about 5 and about 30 wt.% citric acid, up to about 5 wt.% of ammonium hydroxide, ammonium hydroxide derivatives, amines, and combinations thereof, *e.g.*, between about 0.5 and about 3.0 wt.% ammonium hydroxide, the remainder deionized water. The composition is applied to the substrate surface for a suitable period of time, *e.g.*, between about 10 seconds and about 30 seconds.

Subsequently, the substrate is de-chucked while applying thereto a corrosion inhibitor, such as TTA or BTA in deionized water. The treatment with an optional corrosion inhibitor, followed by cleaning with the composition described herein, and de-chucking with a corrosion inhibitor, effectively removes a defective upper surface of the copper or copper alloy containing feature 40 and dielectric surface 41 leaving a relatively defect-free passivated surface 50, as shown in Figure 4. Experiments conducted employing the inventive procedure resulted in a planarized substrate surface having copper or copper alloy containing features having a surface with a defect count less than 139, even less than 100, as measured.

Embodiments of the invention described herein are applicable to planarizing a substrate surface during various stages of semiconductor manufacturing employing any of various types of CMP systems. Embodiments of the invention described herein enjoy

particular applicability in the manufacture of high density semiconductor devices with metal features in the deep submicron range.

While foregoing is directed to the preferred embodiment of the invention, other and further embodiments of the invention may be devised without departing from the basic scope thereof, and the scope thereof is determined by the claims that follow.

4 Brief Description of Drawings

Figures 1-4 illustrate processing step of a method in accordance with an embodiment of the present invention.

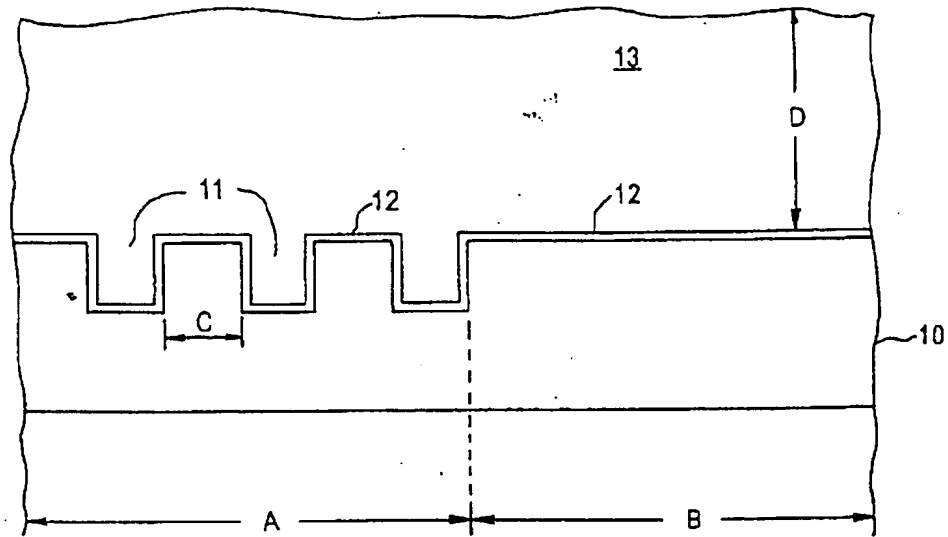


FIG. 1

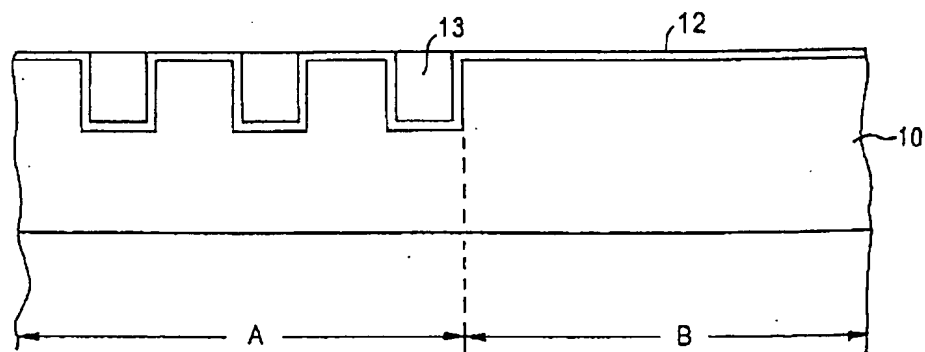


FIG. 2

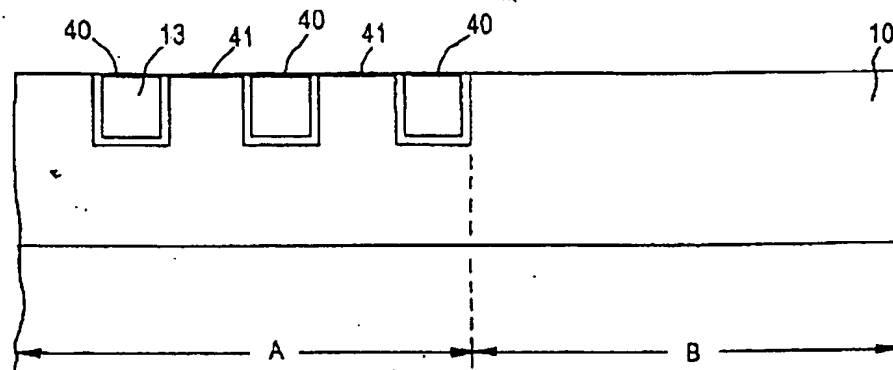


FIG. 3

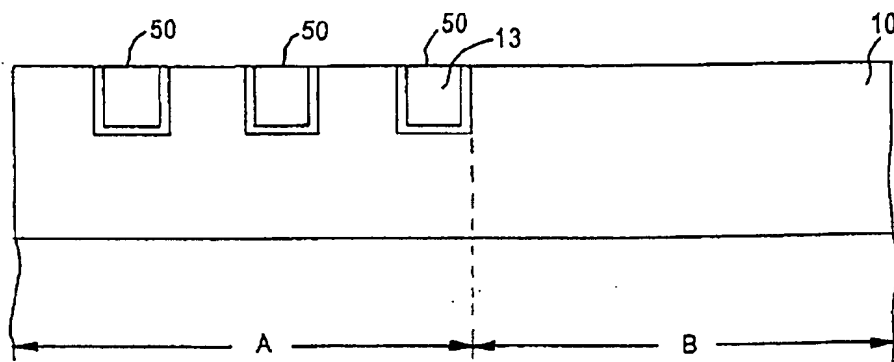


FIG. 4

1 Abstract

A process for treating a copper or copper alloy substrate surface with a composition and corrosion inhibitor solution to minimize defect formation and surface corrosion, the method including applying a composition including one or more chelating agents, a pH adjusting agent to produce a pH between about 3 and about 11, and deionized water, and then applying a corrosion inhibitor solution. The composition may further comprise a reducing agent and/or corrosion inhibitor. The method may further comprise applying the corrosion inhibitor solution prior to treating the substrate surface with the composition.

2 Representative Drawing Fig. 1